Über die Wirkung der Bleitannatklärung bei der polarimetrischen Untersuchung von Zucker-, Dextrin- und Stärkelösungen.

Von

J. Großfeld.

Mitteilung aus dem Öffentlichen Chemischen Untersuchungsamt Recklinghausen.

[Eingegangen am 29. Oktober 1914].

Bei polarimetrischen Untersuchungen von Fruchtzubereitungen und sonstigen zuckerhaltigen Nahrungsmitteln sind es zwei Hauptschwierigkeiten, die ein glattes und möglichst genaues Arbeiten häufig in Frage stellen: Trübung und dunkle Farbe der Polarisationslösungen.

Von den zwecks Behebung dieser Schwierigkeiten angewendeten Klärungsmitteln gilt der Bleiessig als intensivstes, während die Tierkohle sich, wie bekannt, durch eine hohe entfärbende Kraft auszeichnet. Quecksilberverbindungen haben sich insbesondere zur Klärung proteinhaltiger Lösungen bewährt, da sie im Gegensatz zu Bleiessig Stickstoffverbindungen, deren optische Aktivität unter Umständen störend wirkt, vollständiger ausfällen, wie z. B. bei der Bestimmung des Milchzuckers in Milch nach A. Scheibe. Eisen- und Aluminiumhydroxyd zeichnen sich dadurch aus, daß sie durch Filtration sich wieder entfernen lassen, ohne irgend welche Stoffe an die Lösung abzugeben, was auch von Kaolin und gereinigter Infusorienerde gilt, die indessen wohl nur in der Weise wirken, daß sie beim Filtrieren die Filterporen verengern und so die feinsten Schwebestoffe zurückhalten.

Über die Vorzüge und Nachteile der Bleiessigklärung ist viel gestritten worden¹⁾. Jedenfalls ist ein Hauptnachteil derselben und in noch höherem Maße der anderen genannten Klärungsmittel, daß die Entfärbung der Lösungen nicht immer so vollständig verläuft, daß diese direkt polarisierbar werden. Vielmehr muß man die Lösungen häufig nachträglich noch mit Tierkohle aufhellen, also mit einer Substanz, die Zucker und Dextrin in nicht unbedeutendem Maße, und zwar je nach Menge und Beschaffenheit mehr oder weniger absorbiert. Auch das nachträgliche mehrmalige Auswaschen der Tierkohle führt, abgesehen vom erhöhten Arbeits- und Zeitaufwande, wohl zu unerwünschten Verdünnungen aber nicht zu unbedingt sicheren Ergebnissen.

Aus genannten Gründen scheint es mir daher angebracht, auf ein einfaches und dabei recht energisch wirkendes Klär- und Entfärbungsmittel hinzuweisen, das sich in allen Fällen, soweit ich bisher beobachten konnte, vorzüglich bewährte. Es besteht darin, daß man in der zu untersuchenden Zuckerlösung durch Zusatz von Tannin und Bleiessig im Überschuß eine voluminöse Fällung erzeugt und hierauf den überschüssigen Bleiessig durch Auffüllung mit gesättigter Kalium- oder Natriumsulfatlösung entfernt; nach Filtration durch ein trockenes Filter kann das klare und helle Filtrat zur Polarisation benutzt werden. Ich versuchte diese Klärungsmethode, die nach J. Karas²⁾ auch zur Saccharinbestimmung selbst in fetten, verkleisterten

¹⁾ Vgl. A. Beythien, Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung. S. 607.

²⁾ Diese Zeitschrift 1913, 25, 559.

Nahrungsmitteln sowie bei der Untersuchung von Zuckercouleur¹⁾ hervorragende Dienste leistet, auf Veranlassung von E. Dienslage zunächst während meiner Tätigkeit im Nahrungsmittel-Untersuchungsamte zu Münster i. W. mit viel Erfolg bei der Untersuchung von Rübenkrauten, die gegen sonstige Klärversuche mit Bleiessig großen Widerstand boten. Wie sich die Tanninbleiessigklärung für den Nachweis von Melassezusatz in Obst- und Rübenkraut durch die Bestimmung des Basenstickstoffes verwenden läßt, haben W. Sutthoff und Verf. früher in dieser Zeitschrift²⁾ dargelegt. Durch einzelne Versuche stellte ich damals bereits fest, daß durch Anwendung von mäßigen Mengen der Klärungsmittel in Zuckerlösungen keine nennenswerte Änderung der Polarisationswerte eintritt.

Um nun aber die Beeinflussung der Bleitannatklärung auf den Drehungswert verschiedener Zuckerarten und der Stärkeabbauprodukte bei Anwendung verschieden großer Mengen des Klärungsmittels und bei verschiedenen Konzentrationen festzustellen, hielt ich eingehendere Versuche für angebracht.

Durch Vorversuche wurde zunächst ermittelt, daß gleiche Mengen Tanninlösung (10 g in 100 ccm) und Bleiessig, mit überschüssiger Kaliumsulfatlösung aufgefüllt und filtriert, ein Filtrat von der Drehung 0° lieferten, daß also die rechtsdrehende Gerbsäure bis auf Spuren, die sich mit Eisenchlorid nachweisen ließen, praktisch vollständig wieder ausgefällt wird; gleichfalls waren nur noch geringe Mengen Blei im Filtrat nachweisbar.

Um das Volumen des bei der Klärung entstehenden Niederschlages zu ermitteln, klärte ich je 10 g Saccharose in Wasser gelöst mit je 10 ccm obiger Tanninlösung und Bleiessig einerseits in einem 100 ccm-, andererseits in einem 200 ccm-Kölbchen, füllte mit Kaliumsulfatlösung auf und polarisierte, wobei sich im 200 mm-Rohr die Drehungswerte 26,64° (a) bzw. 13,22° (b) ergaben; hieraus würde sich das Volumen des Niederschlages (X) nach der bekannten Gleichung: $X = \frac{100(a - 2b)}{a - b}$

zu 1,5 ccm, also für je 1 ccm Klärungsmittel zu 0,15 ccm berechnen.

Bei den weiteren Versuchen stellte ich von der betreffenden Substanz, um möglichste Gleichmäßigkeit zu erzielen, zuerst eine konzentriertere Ausgangslösung, dann durch Abpipettieren und Versetzen mit Wasser die gewünschten Verdünnungen her und behandelte diese wie oben mit Bleitannat und Kaliumsulfat, wobei insbesondere durch gutes Schütteln auf eine gleichmäßige Verteilung des Niederschlages geachtet wurde. Die direkte Polarisation der Ausgangslösung ergab die Vergleichswerte.

So erhielt ich für Saccharose, Invertzucker, den ich durch Inversion nach der Zollvorschrift aus Saccharose herstellte, und für Milchwucker die in Tabelle 1 mitgeteilten Werte. Die bei diesen Versuchen benutzten Ausgangslösungen hatten folgende Zahlen ergeben:

Zuckerart	Drehungswinkel im 200 mm-Rohr	Zuckergehalt (aus der Polarisation berechnet) g in 100 ccm
Saccharose	+ 26,65°	19,99
Invertzucker	— 8,69°	21,27 (= 20,21 Saccharose)
Milchwucker	+ 20,93° ³⁾	19,92

¹⁾ Archiv f. Chemie u. Mikroskopie 1912, Heft 5.

²⁾ Diese Zeitschrift 1914, 27, 183.

³⁾ Nach 24 Stunden.

Tabelle 1.

Drehungswinkel der Lösungen von Saccharose, Invertzucker und Milchsucker nach Behandlung mit Tannin und Bleiessig.

No.	Zugesetzte Menge		Verdünnung der Ausgangslösung	Saccharose			Invertzucker			Milchsucker		
	Tanninlösung (10 g in 100 ccm Wasser) ccm	Bleiessig ccm		Beobachtet	Berechnet	Differenz	Beobachtet	Berechnet	Differenz	Beobachtet	Berechnet	Differenz
1	2,0	2,0	5:100	+ 1,32	+ 1,33	-0,01	-0,43	-0,44	-0,01	+ 1,08	+ 1,05	+0,03
2	2,0	2,0	10:100	+ 2,63	+ 2,67	-0,04	-0,87	-0,87	+0,00	+ 2,15	+ 2,09	+0,06
3	2,0	2,0	20:100	+ 5,28	+ 5,33	-0,05	-1,80	-1,74	+0,06	+ 4,25	+ 4,19	+0,06
4	2,0	2,0	25:100	+ 6,54	+ 6,67	-0,13	-2,18	-2,17	+0,01	+ 5,26	+ 5,23	+0,03
5	2,0	2,0	50:100	+13,28	+13,33	-0,05	-4,39	-4,35	+0,04	+10,52	+10,47	+0,05
6	2,0	2,0	75:100	+20,04	+19,99	+0,05	-6,60	-6,52	+0,08	+15,74	+15,70	+0,04
				Mittel (Nr.1-6)		-0,04	Mittel (Nr.1-6)		+0,03	Mittel (Nr.1-6)		+0,05
7	20,0	20,0	20:100	+ 5,23	+ 5,33	-0,10	-1,76	-1,74	+0,02	+ 4,19	+ 4,19	+0,00

Die erhaltenen Werte sind, wie ersichtlich, recht befriedigend, selbst bei Anwendung von je 20 ccm der Klärungsmittel. Anscheinend wirkt einer durch das Volumen des Niederschlages bedingten Erhöhung der richtigen Werte eine geringe Absorptionfähigkeit desselben für Zucker so entgegen, daß man die Polarisationswerte unter Vermeidung irgendwelcher Korrektur tatsächlich als richtig annehmen kann.

Eine gleiche Untersuchung der Stärkeabbauprodukte: Traubenzucker, Stärkesirup und Dextrin ergab die in Tabelle 2 angegebenen Werte. Die für diese Versuche verwendeten Ausgangslösungen hatten folgende Zahlen ergeben:

Stärkeabbauprodukt	Drehungswinkel im 200 mm-Rohr	Extrakt (n. Windisch) g in 100 ccm	Spez. Drehung des Extraktes
Traubenzucker (techn.)	+ 21,84° ¹⁾	17,48	+ 62,47°
Stärkesirup	+ 28,69°	15,45	+ 92,85°
Dextrin (mit Alkohol gereinigt)	+ 59,92°	18,32	+ 163,54°

Tabelle 2.

Drehungswinkel der Lösungen von Traubenzucker, Stärkesirup und Dextrin nach Behandlung mit Tannin und Bleiessig.

No.	Zugesetzte Menge		Verdünnung der Ausgangslösung	Traubenzucker			Stärkesirup			Dextrin		
	Tanninlösung (10 g in 100 ccm Wasser) ccm	Bleiessig ccm		Beobachtet	Berechnet	Differenz	Beobachtet	Berechnet	Differenz	Beobachtet	Berechnet	Differenz
1	2,0	2,0	5:100	+ 1,07	+ 1,09	-0,02	+ 1,37	+ 1,43	-0,06	+ 2,48	+ 3,00	-0,52
2	2,0	2,0	10:100	+ 2,16	+ 2,18	-0,02	+ 2,80	+ 2,87	-0,07	+ 5,41	+ 5,99	-0,58
3	2,0	2,0	20:100	+ 4,33	+ 4,37	-0,04	+ 5,66	+ 5,74	-0,08	+11,36	+11,88	-0,52
4	2,0	2,0	25:100	+ 5,44	+ 5,46	-0,02	+ 7,11	+ 7,17	-0,06	+14,36	+14,98	-0,62
5	2,0	2,0	50:100	+10,85	+10,92	-0,07	+14,30	+14,35	-0,05	+29,22	+29,96	-0,74
6	2,0	2,0	75:100	+16,35	+16,38	-0,03	+21,45	+21,42	+0,03	+44,24	+44,94	-0,70
				Mittel (Nr.1-6)		-0,03	Mittel (Nr.1-6)		-0,05	Mittel (Nr.1-6)		-0,61
7	20,0	20,0	20:100	+ 4,27	+ 4,37	-0,10	+ 5,34	+ 5,74	-0,40	+ 9,35	+11,88	-2,53

¹⁾ Nach 24 Stunden.

Der käufliche Traubenzucker verhält sich also trotz seines Gehaltes an Stoffen, welche ein höheres Molekulargewicht und einen höheren Drehungswinkel¹⁾ als Glykose besitzen, nicht verschieden von reinen Zuckerlösungen. Die Dextrine des Stärkesirups werden durch Bleitannat erst bei Zusatz größerer Mengen und auch dann nur wenig mitgerissen. Bei mit Alkohol gefälltem Dextrin sind die Abweichungen bedeutender²⁾, wie ja auch alle sonstigen Klärungsmittel Dextrin mit ausfällen.

Eine genauere Übersicht über die Polarisation einer 5- und 10 %-igen Stärkesirup- und Dextrinlösung bei Anwendung verschiedener Mengen Klärungsmittel gibt die Tabelle 3.

Tabelle 3.

Einfluß der Klärung mit verschiedenen Mengen Tannin und Bleiessig auf Lösungen von Stärkesirup und Dextrin.

Lösung von	Konzentration, g in 100 ccm	Zugesetzte Mengen Tanninlösung und Bleiessig ccm	Drehungswinkel im 200 mm-Rohr		Drehungs- änderung durch die Klärung
			beobachtet	berechnet	
Stärkesirup. Drehungswinkel im 200 mm-Rohr (20 g in 100 ccm): +28,34°	5,0	5	+ 6,92°	+ 7,09°	—0,17°
	"	10	+ 6,79°	+ 7,09°	—0,30°
	"	15	+ 6,75°	+ 7,09°	—0,34°
	10,0	5	+14,20°	+14,17°	+0,03°
	"	10	+13,96°	+14,17°	—0,21°
	"	15	+13,93°	+14,17°	—0,24°
Dextrin. Drehungswinkel im 200 mm-Rohr (20 g in 100 ccm) +59,78°	5,0	5	+13,90°	+14,95°	—1,05°
	"	10	+13,34°	+14,95°	—1,61°
	"	15	+12,62°	+14,95°	—2,33°
	10,0	5	+28,75°	+29,89°	—1,14°
	"	10	+28,01°	+29,89°	—1,88°
	"	15	+26,10°	+29,89°	—3,79°

Es ergibt sich hieraus, wie auch aus der Tabelle 2, daß die Menge des absorbierten Dextrins mit der Menge des Klärungsmittels steigt, allerdings nicht proportional sondern weniger; dasselbe trifft zu bezüglich der Konzentration der Dextrinlösung, die Steigerung ist jedoch so gering, daß in konzentrierteren Lösungen die Abweichungen in Prozenten der Gesamtdrehung als die geringsten bezeichnet werden müssen. Hieraus ergibt sich die Regel, daß man dextrinhaltige Stoffe in möglichst konzentrierter Lösung mit möglichst wenig Tannin und Bleiessig klären soll. Daß es tatsächlich möglich ist, auch Dextrinlösungen durch Verringerung des Zusatzes an Klärungsmitteln vollständig richtig zu polarisieren, zeigen die in Tabelle 4 angeführten Versuche.

¹⁾ Das sog. Amylin, das Gallisin von Schmidt und Cobenzl, wahrscheinlich auch eigentliches Dextrin und Maltose. Vgl. J. König, Untersuchung landw. und gewerblich wichtiger Stoffe. 4. Aufl. S. 798 ff.

²⁾ Die richtigen, zum Vergleich dienenden Werte erhielt ich auch hier durch direkte Polarisation der anfangs zwar trüben, aber durch Abschleudern in einer Zentrifuge mit sehr hoher Umdrehungszahl (4000 in der Minute) gut polarisierbaren Dextrinlösung.

Tabelle 4.

Einfluß der Klärung mit geringen Mengen Tannin und Bleiessig auf eine Lösung von 5 g Dextrin in 100 ccm. (Drehungswinkel ungeklärt = + 14,84°)

Zugesetzte Menge Bleiessig und 10%-ige Tanninlösung je	1,00 ccm	0,10 ccm	0,01 ccm
Stärke des Niederschlages	Starke Fällung	Deutliche Fällung	Kaum wahrnehmbar
Drehungswinkel im 200 mm-Rohr	+ 14,42°	+ 14,72°	+ 14,84°
Drehungsverminderung	0,42°	0,12°	0,00°

Auch hier waren die Filtrate klar und durchsichtig. Eine Klärung mit Mengen von unter 0,1 ccm dürfte jedoch wohl nur bei einigermaßen reinen Dextrinlösungen Erfolg haben.

Da, wie gezeigt, Zuckerlösungen sowohl durch Anwendung geringer wie größerer Mengen Tannin und Bleiessig kaum in ihrem Drehungsvermögen beeinflußt werden, während dies bei Dextrinlösungen in höherem Maße der Fall ist, hat man in der Bleitannatfällung mit nachfolgender Polarisation ein Mittel, solche Dextrine, die durch die Klärung beeinflußt werden, in einer Zuckerlösung nachzuweisen, ohne daß man die genauere Zusammensetzung derselben festzustellen braucht. Zeigt nämlich der Drehungswinkel bei einer Klärung mit viel Reagens, etwa mit je 20 ccm 10%-iger Tanninlösung und 20 ccm Bleiessig, eine wesentliche Drehungsabnahme gegenüber einer durch etwa je 1 ccm der beiden Reagenzien geklärten Lösung, so ist durch Bleitannat fällbares Dextrin vorhanden, und die Polarisationsergebnisse werden um einen bestimmten Wert zu niedrig ausfallen. Man würde alsdann zur Erreichung ganz genauer Werte durch Alkoholfällung das Dextrin von den übrigen Kohlenhydraten trennen und für sich durch sehr wenig Tannin und Bleiessig klären müssen. Für praktische Zwecke genügt aber die Polarisation der mit einigen ccm Tanninlösung und Bleiessig geklärten möglichst konzentrierten Lösung vollständig ¹⁾.

Wie zu erwarten war, wurden in Stärkelösungen sehr erhebliche Mengen Stärke durch Bleitannat mit niedergezogen. So verhielt sich 1 g käufliche, lösliche Stärke, in 100 ccm Wasser gelöst, wie folgt:

Zusatz von Tanninlösung und Bleiessig	0 ccm	0,1 ccm	1,0 ccm	2,0 ccm	5,0 ccm
Drehungswinkel im 200 mm-Rohr . .	+3,37°	+3,17°	+2,30°	+1,90°	+1,16°
Drehungsverminderung	—	0,20°	1,07°	1,47°	2,21°

Stärkekleister ließ sich sogar durch etwa 10 ccm der Klärungsmittel quantitativ ausfällen. Hieraus ergibt sich, daß bei polarimetrischen Stärkebestimmungen eine Klärung mit Bleitannat zu vermeiden ist. Dieses Verhalten ist jedoch insofern von geringerer praktischer Bedeutung, als wir in der Phosphorwolframsäure ein gutes Klärmittel für Stärkelösungen besitzen.

Bei der polarimetrischen Untersuchung von Nahrungsmitteln dürfte sich auf Grund vorliegender Untersuchungen etwa das folgende Verfahren empfehlen:

Eine gewogene Menge Substanz (10 g) wird in wenig Wasser gelöst und mit so viel Wasser in ein 100 ccm-Kölbchen übergeführt, daß die gesamte Flüssigkeits-

¹⁾ Beispielsweise würde nach Tabelle 2 die Polarisation einer fast 15%-igen Dextrinlösung (No. 6) nach Klärung mit je 2 ccm der Klärungsmittel 98,4% des wirklich vorhandenen Dextrins ergeben.

menge etwa 50—60 ccm beträgt; dann werden 2 ccm (bei Obst- und Rübenkraut 5—10 ccm, bei Zuckerlösungen, Honig u. dgl. in der Regel 1 ccm) einer Tanninlösung, die in 100 ccm 10 g käufliches Tannin¹⁾ enthält, und die gleiche Anzahl Kubikzentimeter Bleiessig zugegeben; nach jedem Zusatz wird kräftig geschüttelt. Hierauf wird mit gesättigter Kaliumsulfat- (oder Natriumsulfat-) Lösung²⁾ allmählich unter Umschütteln bis zur Marke aufgefüllt. Nach kurzer Zeit kann sodann durch ein trockenes Filter abfiltriert und das meist hellgelbe bis farblose Filtrat polarisiert werden.

Ist jedoch das Filtrat noch dunkel oder getrübt, so kann man 50 ccm in ein 55 ccm-Kölbchen geben, nochmals 2,5 ccm Tanninlösung zufügen, mit Bleiessig auffüllen, umschütteln, filtrieren und statt in einem 200 mm-Rohr im 220 mm-Rohr polarisieren.

Um die entfärbende Kraft der Tannin-Bleiessig-Klärung festzustellen, suchte ich noch, wenigstens annähernd, auf colorimetrischem Wege die nach der Klärung in der Lösung zurückbleibenden Farbstoffe zu ermitteln; für die nicht ausgefallenen Farbstoffmengen ergaben sich folgende Werte:

Zusatz von Tanninlösung und Bleiessig je					2 ccm, dann Nachklärung mit
	2 ccm	5 ccm	10 ccm	25 ccm	2,5 ccm
Fluorescein (0,005 %)	25,0 %	11,1 %	1,7 %		2,0 %
Eosin (0,005 %)	4,0 „	0,22 „	entfärbt		entfärbt
Kongorot (0,005 %)	entfärbt	entfärbt	entfärbt		entfärbt
Fuchsin (0,005 %)	2,6 %	0,88 %	0,32 %		entfärbt
Caramel, dunkelbraune Lösung	hell weingelbe Färbung	blaß weingelbe Färbung	fast farblos		fast farblos

Die nach der Klärung zurückbleibenden Farbstoffmengen sind also meist so gering, daß sie bei der Polarisation nicht mehr störend wirken, zumal bei Anwendung der Nachklärung.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich kurz zusammenfassen, wie folgt:

1. Der durch Tannin und Bleiessig in einer Lösung entstehende Niederschlag ist zur Klärung von Zucker- und Dextrinlösungen für polarimetrische Untersuchungen sehr geeignet.
2. Die Polarisationswerte von Zuckerlösungen erleiden durch die Klärung keine merkbare Beeinflussung.
3. Dextrin wird etwas absorbiert, doch ist der durch die Absorption bedingte Fehler für konzentrierte Lösungen und bei Anwendung geringer Mengen Klärmittel unbedeutend.
4. Für Stärkepolarisationen ist die Bleitannatklärung wegen der bedeutenden Absorption der Stärke durch den Niederschlag nicht geeignet.
5. Mit der Tannin-Bleiessig-Klärung ist auch eine weitgehende Entfärbung verbunden.

¹⁾ Durch einen blinden Versuch ist das Tannin zuvor auf Abwesenheit von durch Bleiessig nicht fällbaren, optisch aktiven Stoffen zu prüfen.

²⁾ Ein Auffüllen mit Wasser nach Zusatz der Sulfatlösung ist weniger gut, da anscheinend das Kaliumsulfat durch seine aussalzende Wirkung die klare Abscheidung des Niederschlages begünstigt.